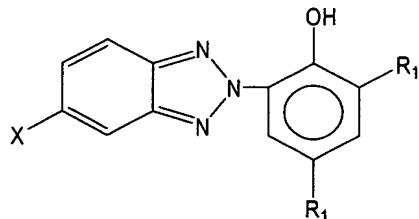


BEST AVAILABLE COPY

Japanese Patent Application Laid-Open No. 38411/1985
 (JP-60-38411A)

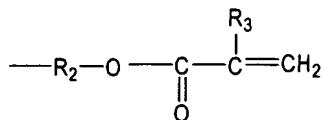
What is claimed:

5 1. A compound represented by the following formula:

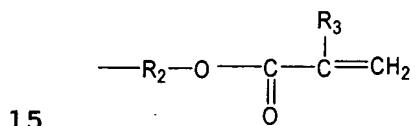


wherein X is H or a halogen,

each R1 is selected from the group consisting of H, CH3, a t-alkyl having 4 to 6 carbon atoms, and the following 10 formula:



wherein R2 is a linear or branched C2 to C10 alkylene chain, and R3 is H or CH3 provided that one R1 is H, CH3, or a t-alkyl and the other R1 is



15 a homopolymer thereof and a copolymer thereof.

2. A compound according to claim 1, wherein X is chlorine.

3. A compound according to claim 1, wherein R3 is 20 CH3.

4. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxyethylphenyl)-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.
5. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxyethylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.
6. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxypropylphenyl)-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.
10. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxypropylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.
8. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxypropyl-3'-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.
9. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxypropyl-3'-t-butylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.
10. An ultraviolet absorbing composition comprising a copolymer of an ethylenically unsaturated monomer and an effective amount of a compound recited in claim 1.
11. A composition according to claim 10, wherein the ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of styrene, methylstyrene, an acrylic ester, a methacrylic ester, acrylamide, acrylonitrile,

methacrylonitrile, vinyl acetate, vinylidene chloride, vinyl chloride, ethylene, propylene, and a mixture thereof.

12. A composition according to claim 10, wherein the compound recited in claim 1 is 2-(2'-hydroxy-5'-
5 methacrylyloxypropyl-3'-t-butylphenyl)-5-chloro-2H-
benzotriazole, and the composition contains the compound
in an amount of 0.05 to 20% by weight.

13. A composition according to claim 12, wherein the composition comprises a copolymer of methyl methacrylate
10 and 0.05 to 5.0% by weight of the compound 2-(2'-hydroxy-5'-
methacrylyloxypropyl-3'-t-butylphenyl)-5-chloro-2H-
benzotriazole.

14. An ultraviolet absorbing composition comprising a polymeric material and 0.05 to 20% by weight of a compound
15 recited in claim 1.

15. A composition according to claim 14, wherein the polymeric material is selected from the group consisting of a polyvinyl halide, a polyacrylic ester, a polystyrene, a polyvinylidene halide, a polycarbonate, and an
20 acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer.

16. A composition according to claim 15, wherein the compound recited in claim 1 is a homopolymer of a compound 2-(2'-hydroxy-5'-methacrylyloxypropyl-3'-t-
butylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole.

25 17. A composition according to claim 16, which contains the homopolymer of the compound 2-(2'-hydroxy-5'-
methacrylyloxypropyl-3'-t-butylphenyl)-5-chloro-2H-

benzotriazole in an amount of 0.05 to 5% by weight.

18. A contact lens consisting of an optically transparent polymer composition recited in claim 10.

19. A contact lens consisting of an optically 5 transparent polymer composition recited in claim 13.

20. An intraocular lens consisting of an optically transparent polymer composition recited in claim 10.

21. An intraocular lens consisting of an optically transparent polymer composition recited in claim 13.

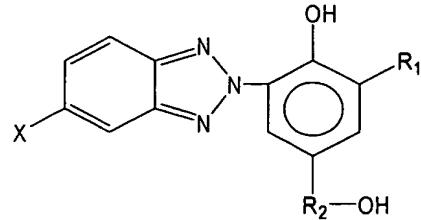
10 22. A plastic film consisting of a composition recited in claim 10.

23. A plastic film consisting of a composition recited in claim 14.

15 24. A polymer coating consisting of a composition recited in claim 10.

25. A polymer coating consisting of a composition recited in claim 14.

26. A compound represented by the following formula:



20 wherein X is H, a halogen, or -OCH₃;

R₁ is selected from the group consisting of H, CH₃, and an n-, sec- and t-alkyl having 4 to 6 carbon atoms; and

R₂ is a linear or branched C_nalkylene chain, wherein

n is 2 to 10.

27. A compound according to claim 26, wherein X is chlorine.

28. A compound according to claim 26, wherein R₁ is 5 t-butyl.

29. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-hydroxyethylphenyl)-2H-benzotriazole.

30. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-hydroxyethylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole.

10 31. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-hydroxypropylphenyl)-2H-benzotriazole.

32. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-hydroxypropylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole, a homopolymer thereof, and a copolymer thereof.

15 33. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-hydroxypropyl-3'-t-butylphenyl)-2H-benzotriazole.

34. A compound 2-(2'-hydroxy-5'-hydroxypropyl-3'-t-butylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-38411

⑬ Int.Cl. 4
 C 08 F 20/36
 // G 02 B 1/04

識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)2月28日
 7308-4J
 8106-2H

審査請求 未請求 発明の数 6 (全16頁)

⑮ 発明の名称 2-ヒドロキシ-5-アクリリロキシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾール類から成る紫外吸収性重合体
 ⑯ 特 願 昭59-141575
 ⑰ 出 願 昭59(1984)7月10日
 優先権主張 ⑮ 1983年7月11日 ⑯ 米国(US)⑰ 512860
 ⑮ 1984年3月26日 ⑯ 米国(US)⑰ 592764

⑱ 発明者 チャールズ・デビット・ビアード アメリカ合衆国カリフォルニア州91024シエラメドレ・ブルックサイドレイン 507
 ⑲ 発明者 ナマツシバヤ・ドッディ アメリカ合衆国カリフォルニア州91786アップランド・エリシアベエニュー 1658
 ⑳ 発明者 山 田 陽 京都市伏見区桃山町養育9番地25
 ㉑ 出願人 アイオーラブ・コーポレーション アメリカ合衆国カリフォルニア州91773サンディマス・ウエストテラストドライブ 695
 ㉒ 代理人 弁理士 小田島 平吉

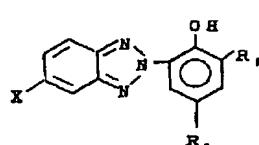
明細書

1 発明の名称

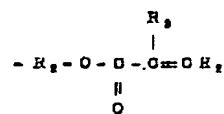
2-ヒドロキシ-5-アクリリロキシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾール類から成る紫外吸収性重合体

2 特許請求の範囲

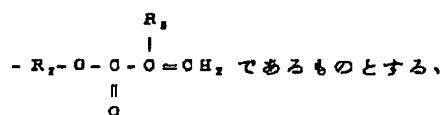
1. 式



式中、XはH又はハロゲンであり、
 それぞれのR₁はH、OH、炭素数4~6の
 アルキル及び下記式



ここで、R₂は直鎖又は枝分れ鎖状のO₂~O₁₀アルキレンであり、且つR₂はH又はOHである、但し一方のR₂はH、OH又はt-アルキルであり且つ他方のR₂は



で表わされる基より成る群から選ばれる、
 の化合物、それらの単独重合体及び共重合体、
 2. Xが塩素である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. R₂がOHである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

4. 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-メ



タクリリルオキシエチルフェニル) - 2 日 - ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

5. 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシエチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 日 - ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

6. 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピルフェニル) - 2 日 - ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

7. 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピルフェニル) - 5 - クロロ - 2 日 - ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

8. 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピル - 3 ' - t - プチルフェニル) - 2 日 - ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

9. 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピル - 3 ' - t - プチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 日 - ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

10. エチレン性不飽和モノマーと有効量の特許請求の範囲第1項記載の化合物の共重合体を含有して成る紫外吸収性組成物。

11. 该エチレン性不飽和モノマーはステレン、メチルステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、エチレン、プロピレン及びそれらの混合物より成る群から選ばれる特許請求の範囲第10項記載の組成物。

12. 特許請求の範囲第1項記載の該化合物は 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピル - 3 ' - t - プチルフェニル) - 5

- クロロ - 2 日 - ベンゾトリアゾールであり且つこの組成物の 0.05 ~ 2.0 重量%を含有する特許請求の範囲第10項記載の組成物。

13. 該紫外吸収性組成物はメタクリル酸メチルと 0.05 ~ 5.0 重量%の該化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピル - 3 ' - t - プチルフェニル) - 5 - クロロ -

2 日 - ベンゾトリアゾールの共重合体を含有して成る特許請求の範囲第12項記載の組成物。

14. 重合体材料及び 0.05 ~ 2.0 重量%の特許請求の範囲第1項記載の化合物を含有して成る紫外吸収性組成物。

15. 该重合体材料はポリハロゲン化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリカーボネート及びアクリロニトリル - プタジエン - スチレンターポリマーより成る群から選ばれる特許請求の範囲第14

項記載の組成物。

16. 特許請求の範囲第1項記載の該化合物は 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピル - 3 ' - t - プチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 日 - ベンゾトリアゾールの単独重合体である特許請求の範囲第15項記載の組成物。

17. 化合物 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリリルオキシプロピル - 3 ' - t - プチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 日 - ベンゾトリアゾールの該単独重合体は 0.05 ~ 5 重量%の量で存在する特許請求の範囲第16項記載の組成物。

18. 特許請求の範囲第10項記載の光学的に透明な重合体組成物から成るコンタクトレンズ。

19. 特許請求の範囲第13項記載の光学的に透明な重合体組成物から成るコンタクトレンズ。

20. 特許請求の範囲第10項記載の光学的に

透明な重合体組成物から成る眼内レンズ。

2.1 特許請求の範囲第1～5項記載の光学的に透明な重合体組成物から成る眼内レンズ。

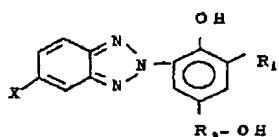
2.2 特許請求の範囲第1～10項記載の組成物から成るプラスチックフィルム。

2.3 特許請求の範囲第1～14項記載の組成物から成るプラスチックフィルム。

2.4 特許請求の範囲第1～10項記載の組成物から成る重合体コーティング。

2.5 特許請求の範囲第1～14項記載の組成物から成る重合体コーティング。

2.6 式



3.1 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール。

3.2 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、その単独重合体及び共重合体。

3.3 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピル-5'-t-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール。

3.4 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピル-5-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール。

3 発明の詳細な説明

本発明は紫外線吸収性重合体組成物に関し、さらに詳細には、2-ヒドロキシ-5-アクリリロキシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾー

特開昭60-38411(3)

式中、XはH、ハロゲン又は-OOHであり；R₁はH、OH、並びに炭素数4～6のヨー、メチル-及びt-アルキルより成る群から選択され；且つ

R₁は直鎖又は枝分れ鎖状のC_nアルキレンであり、ここでnは2～10である、の化合物。

2.7 Xが塩素である特許請求の範囲第2～6項記載の化合物。

2.8 R₁がt-ブチルである特許請求の範囲第2～6項記載の化合物。

2.9 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール。

3.0 化合物2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール。

ルのそれと共に重合しうる1種以上の他のモノマー、特にアクリルモノマーとの共重合体から成る重合体組成物に関するものである。本発明はさらにこのような紫外線吸収性重合体から製造した、眼鏡器具、特に眼内レンズ及びコンタクトレンズに関するものである。

重合体材料による紫外領域内の放射線の吸収は光に曝露される重合体の劣化の主原因である。

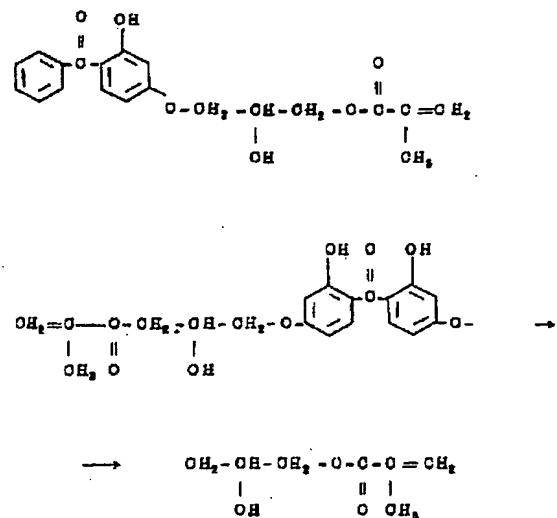
有害領域の光を吸収するためすなわち重合体中の光吸収性官能基の励起の結果として生じるエネルギーを消滅させるために、光に敏感な重合体に対して低分子量の紫外線安定剤を添加することが一般的に行なわれている。

種々の低分子量紫外線吸収体すなわち消光体が、それを添加した重合体の分解の抑制又は遅延に有効であるけれども、種々の媒体中への抽出性及び／又は高い温度における重合体の処理又は加工の

間の揮発性が、それらの有用性に対する制限をもたらしている。

この問題は紫外吸収体すなわち消光体として機能することができる構造部分を含有する共重合可能なモノマーの合成によつて、かなりの範囲まで改善されている。このようなモノマーの共重合は、低下した抽出性及び揮発性と共に増大した安定性、すなわち、紫外線への暴露における劣化への抵抗性を有する共重合体の生成をもたらす。適当なマトリックス重合体へのこのような共重合体の添加は前者に対してこれらの性質を付与する。

紫外吸収性ハードコンタクトレンズの製造に使用するために米国特許第4,304,895号に開示されているような、アクリルモノマーとの共重合が可能なモノマー状の紫外吸収体の例は



2-ヒドロキシ-4-メタクリロキシ-ベンゾフェノン及びその混合物である。

同様に、アリル-2-ヒドロキシ-ベンゾフェノンなどとアクリル酸メチルのようなアクリ

ル酸エステルとの共重合は米国特許第4,310,650号に記されており、また2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンのエチレン性不飽和誘導体と他のビニル系コモノマーとの共重合は米国特許第5,16,2,676号に広く開示されている。

吸収又はその他の損傷あるいは自然の劣化によつて天然の水晶体を外科的に取除いた者が使用するため、紫外吸収性のレンズが特に望まれている。このような水晶体除去によつて生じる無水晶体症の視力矯正は、眼鏡、コンタクトレンズ又は眼内レンズの形態にあるものとすることができる高いプラス矯正レンズの使用を要する。

目に入る入射光の一部は通常は目の種々の部分によつて吸収されるので、吸収されないすなわち透過した部分のみが網膜に当る。入射光は、いまでもなく、紫外、可視及び赤外を含む波長の全スペクトルから成つている。

網膜は約300ロッドまでの波長を有する光の部分を優先的に吸収する。水晶体は約300ロッドから約400ロッドに至る波長を優先的に吸収する。目の他の部分によるスペクトルの可視部分の特性的な吸収もまた存在する。人間の目における種々の吸収の全体的な結果は、吸収されない光の網膜への透過を許すということであつて、この光は波長及び各波長における強度によつて限定される。水晶体が存在していない無水晶体症の目においては300~400ロッドの光が網膜まで透過すること及びスペクトルの可視領域における吸収もまた、このような可視光が水晶体によつて吸収されている程度まで変化することは明らかである。それ故、無水晶体症において網膜に当る光の全スペクトルは正常な目におけるものとは異なつてゐる。

眼内レンズ及びハードコンタクトレンズは、現

在ポリメタクリル酸メチル重合体によつて製造されるが、この重合体はかかる製品に対して望ましい性質の組合せ、特に光学的透明性、特定の屈折力となるようにカット及び研磨又は成形しうる可能性及び化学的不活性を示す。P M M Aの紫外吸収レンズは、1mmの重合体フィルムの厚さに掛けて少なくとも85%の光の吸収を達成しながら、これらの性質を保持することが必要である。その上、レンズの劣化を避けるために400nmを超える波長においては吸収を確実に中断しなければならない。

アクリル酸エステルモノマーとの共重合が可能なヒドロキシベンゾフェノン類は効果的な紫外吸収体であり且つ化学的に安定な共重合体を生じるけれども、1mmの厚さで400nmにおいて85%の紫外吸収を達成するためには比較的多量、すなわち、重量で3~10%を重合体中に導入しな

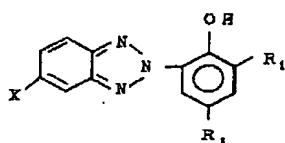
ければならず、且つこれらの化合物は可視領域にまでわたつてはいるきわめて広い吸収帯を示す。かくして、有効な紫外吸収を提供するために十分な量のベンゾフェノンを含有する重合体は、著しく黄色の色調を有していることが多い。

かくして本発明の目的は、改良した紫外吸収特性を有する共重合体組成物を提供することにある。ビニルモノマーとの共重合が可能な新規紫外吸収性化合物を提供することはもう一つの目的である。さらに他の目的はアクリル系のモノマーと共に重合させるとときに1mmの厚さで400nmの入射紫外線の少なくとも85%を吸収するために有効な組成物を提供することにある。

500~400nmの範囲の紫外線を効果的に吸収するが400nmを超える波長においては確実に吸収を中断する新規組成物を提供することもまた目的の一つである。

本発明のこれら及びその他の目的は以下の説明及び特許請求の範囲により明らかであろう。

本発明は新規組成物として、構造



式中でXはH又はハロゲンであり、

R1はそれぞれ

H、OH、4~6炭素の α -アルキル及び

$\begin{array}{c} R_2 \\ || \\ -R_2-O-O-C=O-H \end{array}$ から成るグループから

選択し、

上式中でR2は直鎖でも枝分れ鎖であつてもよい C_2-C_{10} アルキレンであり、且つR2

はH又はOHであり、但し一方のR1はH、OH、又は α -アルキルであり且つ他方のR1

$\begin{array}{c} R_2 \\ || \\ -R_2-O-O-C=O-H \end{array}$ であるものとする、

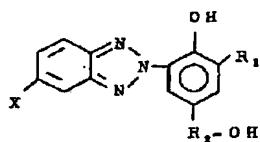
の2-ヒドロキシ-5-アクリリロキシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾール類を提供する。

上に定義したベンゾトリアゾール類は、たとえばメタクリル酸メチルのようないくつかのビニルモノマーと共に重合させて、眼内レンズ及びコンタクトレンズの製造に有用な光学的に透明な重合体を与えることができる。重量で0.5乃至約20%のベンゾトリアゾール化合物を重合体中に導入すればよいが、1mmのフィルムの厚さで400nmにおいて85%の吸収を行なうための最低有効量はベンゾトリアゾール化合物の特定構造に依存する。べ

ンソトリアゾールモノマーの高分子量单独重合体を製造して種々の有機材料中に配合することによつて、それに紫外吸収性を付与することもできる。

上に定義したパンソトリアソールモノマーは、

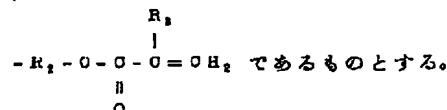
构造



の2' - ヒドロキシ - 5' - (ヒドロキシアルキル) フエニル - 2 H - ベンゾトリアゾールから製造することができるが、

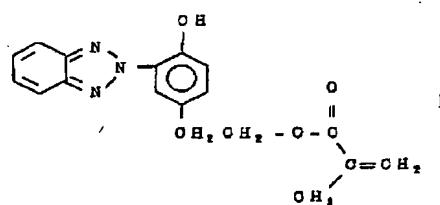
上式中で X は H 、ハロゲン又は $-\text{OH}$ であり；
 R_1 は H 、 OH 及び 4～6 増素の $\text{R}-$ 、 $\text{sec}-$
 並びに $\text{t}-$ アルキルから成るグループから選択し
 且つ

OH₂ であり、但し一方の R₁ は H、OH₂ 又は t-アルキルであつて、他方の R₁ は



特に好適な化合物は α が β 又は塩素であり、 R_1 が β 又は γ -アルキルであり、 R_2 がエチレン又はプロピレンであり且つ R_3 がメチルであるものである。

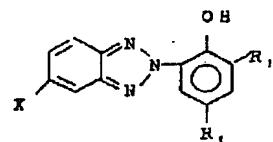
上式によつて包含される特定の好適化合物は、
以下のものを含む：



特開昭60- 38411(6)

R_2 は直鎖又は枝分れ鎖の何れでもよい O_n アルキレンであり、ここで n は 2 ～ 10 である。

本発明のベンゾトリアゾールモノマーは、構造



によつて定義することができる組成物であり、

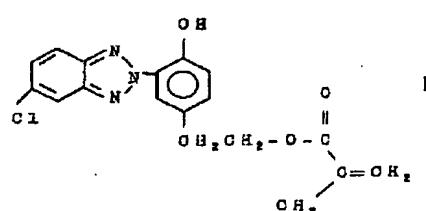
上式中で χ はヨウ素、 β はハロゲンであり、

式はそれぞれ且、OH₂、4～6炭素の α -アルキル及び α -R₂-O-C-O-C=CH₂から成るグルー

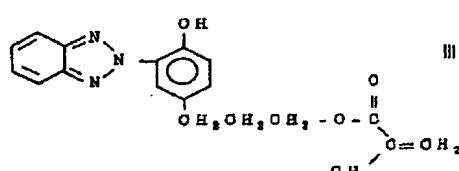
アから選択し、

ここで R_1 は直鎖又は枝分れ鎖の何れでもよい。
 $R_2 \sim R_{10}$ アルキレンであり且つ R_1 は日又は

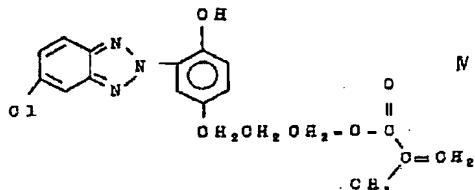
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリゾン



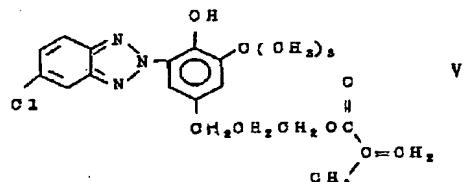
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリazole



2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

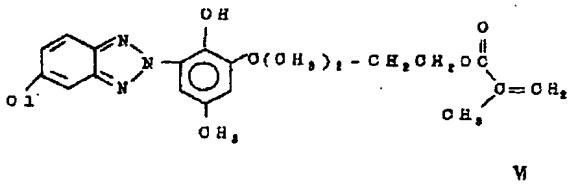


2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール



特開昭60-38411(7)

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-5'-t'-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール



2-[3'-(1',1'-ジメチル-5'-メタクリリルオキシプロピル)-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール。

特に好適な本発明のベンゾトリアゾール紫外吸収性モノマーは上記化合物Vである。この化合物はメタクリリ酸メチル及びその無水物の共重合によって得られる共重合体はメタクリリ酸メチル及びその無水物の共重合によって得られる。

他のビニル系モノマーとの共重合が可能であつて、1.0%以下の濃度においても共重合体に対して卓越した紫外吸収性を付与する。この化合物の製造、そのメタクリリ酸メチルとの共重合及び生成した共重合体の紫外透過性を以下の実施例に記す。

実施例 1

中間体5-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノールの製造

200 mlの無水エーテル中の3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸メチル(117 g, 0.4モル)の溶液を不活性気體下に氷水による冷却と共に水素化リチウムアルミニウム(17 g, 0.45モル)と無水エーテル(800 ml)の混合物中に滴下した。添加の完了後に、反応混合物を過濾回収で1時間加熱し、次いで室温まで冷却した。冷却した

混合物に対して80 mlの3%水酸化ナトリウム水溶液を激しい攪拌及び氷水による冷却と共に滴下した。添加の完了後に、混合物を室温で30分間攪拌した。沪過によつて白色沈殿を分離してエーテルで洗浄した。沪液と洗液を合わせて蒸発させた。残留物を真空蒸留して101 g(95%)の生成物を得た。

実施例 2

中間体3-(3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノールの製造

3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノール(100 g, 0.38モル)を500 mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した。この溶液を40℃で6時間攪拌したのち、氷-水混合物中に注下した。混合物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後に蒸発させた。残留物に

400 ml のメタノール中の水酸化ナトリウム (25%) の浴液を加えた。その混合物を室温で30分攪拌し、1N塩酸で中和したのち、塩化メチレンによつて抽出した。塩化メチレン層を炭酸ナトリウム水浴液と水で洗浄したのち蒸発させた。残留物を真空蒸留して51g (64%) の生成物を得た。

実施例 3

中間体 2 - t - プチル - 4 - ヒドロプロピル -6 - (4' - クロロ - 2' - ニトロフェニルアゾ) フェノールの製造

4 - クロロ - 2 - ニトロアニリン (72g、0.42モル) を、たとえば文献 [R. E. フィアズ・アービッド及びJ. ブラッドレー、"染料化学の基礎的方法" 247頁 (インターライエンス、ニューヨーク 1949)] 記載のような常法によつてジアゾ化した。ジアゾニウム塩浴液を3 -

(3' - t - プチル - 4' - ヒドロキシエニル - 1 - プロパンール (88.5g、0.42モル)、濃塩酸 (108g)、水 (920ml) 及び硫酸ラウリルナトリウム (10g) の40°Cにおける攪拌混合物に滴下した。この混合物を40°Cで16時間攪拌したのち、放置した。アゾ染料の沈降後に、上澄液を傾析した。アゾ染料を温水で洗浄し、洗液を傾析した。このアゾ染料を、それ以上精製することなく、次の反応に對して使用した。

実施例 4

中間体 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - ヒドロキシプロピル - 3' - t - プチルフェニル) -5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾールの製造

実施例 3 のアゾ染料を1.7l のエタノール中に溶解した。1.7l の2N水酸化ナトリウム中の115g のグルコースの浴液をアゾ染料浴液に加えた。その混合物を室温で攪拌し、24時間の攪

拌後に、131g の亜鉛末を反応混合物に加えた。混合物を室温においてさらに2時間攪拌した。沪過によつて亜鉛を分離し、エタノール、塩化メチレン、次いで再びエタノールで洗浄した。沪液と洗液を合わせ、濃塩酸で酸性とした。水層を塩化メチレンによつて抽出した。合わせた有機層を1N塩酸と水によつて洗浄し、炭酸カリウムを用いて乾燥したのち、蒸発させた。残留物を真空蒸留して107g (61%) のベンゾトリアゾールを得た。留出物をカラムクロマトグラフー及び再結晶によつてさらに精製した。純試料は110~111°Cの融点と311及び350°Cにおける1極大ピーク ($c_{111} = 1.44 \times 10^4$ 、 $c_{350} = 1.58 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹) を示した。

実施例 5

2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリリルオキシプロピル - 3' - t - プチルフェニル)- 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾールの製造

塩化メタクリリル (5.9g) とトリエチルアミン (8.5ml) を -5°Cにおいて250mlの塩化メチレン中の2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - ヒドロキシプロピル - 3' - t - プチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール (2.0g) の浴液に滴下した。反応混合物を0°Cで終夜攪拌したのち、1N塩酸と水によつて洗浄した。生成物の塩化メチレン浴液を硫酸ナトリウムによつて乾燥し、アルミナカラムを通したのち、蒸発させた。生成物の収量は22g (90%) であつた。メタノール - 塩化メチレン混合物からの再結晶によつて、重合品級の試料を得た；融点 74.5~76.5°C。

実施例 1 の中間体の代りに適當なベンゾトリア

ソールアルカノールを使用して同様な手順によつて容易にその他 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシアルキル-3'-エチルフェニル)-2-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール類を製造することができる。アルカノールが0.1~0.5のこのような化合物は、たとえば、米国特許第4,260,832号に記されている。

実施例 6

重合

0.1%の実施例5のベンゾトリアゾール生成物、2.0%のアクリル酸エチル、2.2%のメタクリル酸メチル、8.9%の1-ドデカンチオール、0.12%のステアリン酸及び2.05%のアソビスイソブチロニトリルをパイレックス管に入れた。管をアルゴンでフラッシュしたのち封じた。混合物を70℃で6時間重合させた。このようにして得た0.4%のベンゾトリアゾールを含有する重合

体を厚さ1mmのフィルム状に熱プレスした。

GFOは紫外吸収基が重合体マトリクス中に化学的に結合していることを示した。フィルムは400nmにおいて17.2%、388nmにおいて0.6%の透過率を示した。

実施例 7

重合

0.2%の実施例5のベンゾトリアゾール生成物、1.9%のアクリル酸エチル、2.3%のメタクリル酸メチル、8.9%の1-ドデカンチオール、0.12%のステアリン酸及び2.05%のアソビスイソブチロニトリルを用いて実施例6の手順に従つた。0.8%のベンゾトリアゾールを含有する生成重合体から調製した厚さ1mmのフィルムは、400nmで34%、395nmで0.6%の透過率を示した。この実施例の重合体に対する紫外透過曲線を、公知の共重合可能な紫外吸収性モノマーで

ある4-(2'-アクリロキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン(共重合体A)1.0%セントを含有するメタクリル酸メチルの共重合体と比較して、第1表にプロットする。参考として紫外吸収体を含有しない市販のアクリル樹脂に対する透過曲線をも第1図中に含めた。

以下の実施例は本発明の範囲内のその他のベンゾトリアゾール紫外吸収化合物の製造を記す。

実施例 8

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

上記の化合物の合成は以下の反応スキームで示すように2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの製造とエステル化を包含する。

2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエ

チルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの製造

2000mlの三口フラスコに機械的攪拌機、滴下漏斗及び温度計を付した。反応器中に液塩酸(150ml、1.8モル)を入れたのち、固体の-ニトロアニリン(55.2g、0.4モル)を攪拌と共に加えた。スラリーを水浴中で冷却し、内部の温度を外部からの冷却によつて0~5℃の範囲に保ちながら亜硝酸ナトリウム(27g、0.39モル)の水溶液を滴下した。溶液を沪過して少量の固体粒子を除去した。

600mlの水中的2-ヒドロキシエチルアルコール(55.2g、0.4モル)、水酸化ナトリウム(16g、0.4モル)及び炭酸ナトリウム(120g、1.13モル)の溶液を調製し、内部温度を15±3℃に保ちながら反応器中に攪拌と共に30分間にわたつて滴下した。中間体のアソ

化合物が暗赤色油状物として分離し、それは2時間後に部分的に固化した。ガラス沪過器を用いる沪過によつてそれを染め、400 mlの2N水酸化ナトリウム溶液中に溶解した。その溶液に亜鉛末(120 g、1.84モル)を少しづつ5時間にわたつて加え、その間同時に200 mlの2.5%水酸化ナトリウム溶液を滴下した。添加の完了後に、懸濁液は温和な加熱反応により徐々に赤色から緑色に変化した。混合物を70°Cで1時間加熱して反応を完結させ、室温に冷却したのち沪過して亜鉛塩を除いた。黒褐色の沪液を濃塩酸溶液によつて酸性とし、固体の生成物を吸引沪過によつて集めて風乾した。固体粗生成物を分留管上で蒸留し(220°C、0.1 mm)、受器中で固化する黄色油を得た。アセトンからの2回の結晶化は、ほとんど無色の固体としての生成物(32.64 g、融点126~127°C)を与えた。

2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(15.0 g、0.59モル)、メタクリル酸(55 ml、0.65モル)、ヒドロキノン(2.4 g)、P-トルエンスルホン酸-水和物(3 g)及びトルエン(2 L)を、ディーン及びスターク受器を付した5 Lのフラスコ中に入れた。混合物を1.5時間遅流させたのち、さらに2.7 gのP-トルエンスルホン酸-水和物を加え、遅流をさらに1.5時間継続した。約10 ml(理論量: 10.6 g)の水を得たが、所望化合物の収率はガスクロマトグラフによつて判定すると93.7%であつた。さらに1 gのP-トルエンスルホン酸を加え、遅流をさらに3時間続けた。ガスクロマトグラフによつて9.6%の収率が示された。反応混合物の冷却後に、それを炭酸水素ナトリウム、水、5%塩酸及び水によつて洗浄した。有機層を無水

硫酸マグネシウムで乾燥したのち、アルミナ(フイッシャー、80~200メッシュ)カラムに上るクロマトグラフィーにかけた。溶剤の蒸発後に、残留物を蒸留したメタノールから2回再結晶した: 14.1.8 g(74%)；純度: >99.9% (ガスクロマトグラフィー)。赤外及びNMRのデータは構造と一致した。

実施例 9

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリ

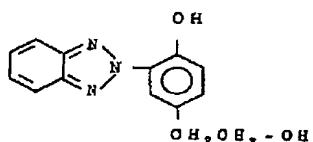
アゾール

2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールを出发反応物として用いて、実施例8のものと類似の手順によつて上記の化合物を合成した。匹敵する収率の精製モノマーが困難なしに得られた。

好適な2'-ヒドロキシ-5'-アクリリルオ

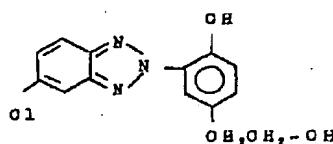
キシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾールの製造における中間体として特に有用なベンゾトリアゾールフェニルアルコールは次のようなものである:

a) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール



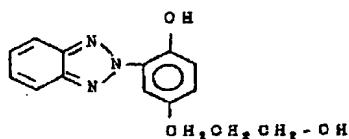
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(I)の製造における中間体として;

b) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-5-クロロ-3H-ベンゾトリアゾール



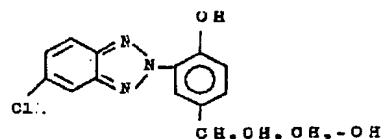
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリル
オキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-
ベンゾトリアゾール(II)の製造における中間体と
して；

c) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシ
プロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾー
ル



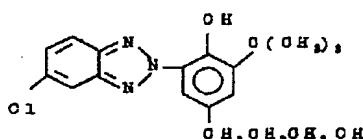
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリル

オキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリ
アゾール(II)の製造における中間体として；
d) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシ
プロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベン
ゾトリアゾール



2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリル
オキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-
ベンゾトリアゾール(IV)の製造における中
間体として；及び

e) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシ
プロピル-3-テ-ブチルフェニル)-5-ク
ロロ-2H-ベンゾトリアゾール



2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリル
オキシプロピル-3-テ-ブチルフェニル)
-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール(V)の
製造における中間体として。

実施例8及び実施例9のモノマーはメタクリル
酸メチル及びアクリル酸エチルと容易に共重合し、
それを前記のようにフィルム状に熱プレスした。
両モノマーは共に有効な紫外吸収体であるけれども、
厚さ1mmのフィルムについて400nmで
85%の吸収率を達成するためには実施例5の好
適モノマーと比較して若干しく高い濃度を必要と
した。比較データを次に示す：

紫外吸収体	1mmのフィルムとして400nmにおいて85%の吸収を達成するための共重合体中の重量%
実施例5	< 1.0
実施例8	14-16
実施例9	1.0
モノマーA(1)	8

(1)モノマーA=4-(2'-アクリロキシ
エトキシ)-2-ヒドロキ
シベンゾフェノン

実施例5、8及び9のベンゾトリアゾールモノ
マー並びにモノマーAの吸光率を塩化メチレン溶
液中で測定した。吸光率は下式に従つて化合物
のモル吸光率の尺度となる。

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot b}$$

ここで A = 吸光度

α = 溶質の濃度 (モル/リットル) ;

及び

b = 試料内の光路の絶路長さ (cm)

吸光度は、たとえば R. M. シルバースタイン及び G. C. パッスラー、『有機化合物の分光分析的同定』第2版、ジョン・ワイリー・エンド・サンズ、ニューヨーク、1967中に記すように、紫外-可視分光光度計を用いる常法に従つて測定する。 α は吸光度に比例するから、比較的大きい α を有する化合物は比較的低濃度において比較的大きな紫外吸収を与える。

本発明のベンゾトリアゾールは 200 ~ 400 nm の紫外領域で強く吸収し且つ 400 nm より長波長で急激に吸収を中断する。ヒドロキシベンゾフェノン対照物 (モノマー A) は吸収が比較的

強く且つ可視範囲にまでわたる広い吸収帯を示す。上記のモノマー類に対する吸光率曲線を第2図にプロットし、且つデータを下表に要約する。

紫外吸収体	紫外吸光率				
	λ_{max_1} nm	λ_{max_2} nm	$\epsilon (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ λ_{max_1}	λ_{max_2} nm	400 nm
実施例 5	311	548	14,675	14,286	755
実施例 8	298	556	13,496	17,181	7
実施例 9	299	337	13,555	16,326	22
モノマー A	285	525	15,783	10,175	25

出発反応物として適当な 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシアルキルフェニル)-2-ベンゾトリアゾールを用いて、実施例 8 の手順に従つてその他の 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシアルキル)-2-ベンゾトリアゾールを容易に製造することができる。こ

れらの化合物に対しては 2 ~ 8 傭素原子を含有するアルキル基が好適である。

実施例 10

実施例 8 のモノマー (純度 > 99.7%) をトルエン中で 50 ℃において 6 時間単独重合させることによつて、25 ℃のクロロホルム中の重量で 1.5% の溶液として測定して 1.87 dL/g のインヘレント粘度と 11.6 ℃の Tg を有する高分子量重合体を本質的に 100% の転化率で取得した。このホモポリマーは紫外吸収性を増大させるために重合体フィルム中に添加するための添加剤として有用である。

実施例 11

実施例 6 の一般的手順に従つて実施例 8 のモノマーをメタクリル酸メチル及び選択した第三のモノマーと共に重合させることによつて、膜内レンズの製造において有用な種々の共重合体及びターポ

リマーを取得した。好適な重合体は、射出成形に適する Tg 及びメルトインデンシクス値並びに良好な光学的透明性に基づいて選んだ。16% の実施例 8 のモノマー及び 6% のメタクリル酸ステアリル又は 10% のアクリル酸エチルの何れかとの MMA のターポリマーは、何ら顕著な黄変の効果なしに、特に良好な光学的透明性をえた。それ故、実施例 8 のベンゾトリアゾールモノマーは、ベースポリマーの黄変を遙ける必要のある場合の用途に対して、好適な紫外吸収体である。このターポリマーフィルムは 400 nm で 1.0 ~ 1.4%、700 nm で 8.8 ~ 9.0% の透過率値を有していた。ターポリマーのインヘレント粘度は約 0.35 ~ 0.80 の範囲にあり、Tg は 110 ~ 115 ℃の程度であつた。

MMA と 16% の実施例 9 のベンゾトリアゾールモノマーの四数する共重合体及び 10% のアクリ

リル酸エチルとのターポリマーを製造してフィルム状にプレスした。これらのフィルムに対する透過率値は400nmで4~5%、700nmで85~88%であつて、実施例9のモノマーが実施例8のモノマーよりも有効な紫外吸収体であることを指示する。

本発明のベンゾトリアゾールは多くの不飽和モノマーと共に重合させて選ましい紫外吸収特性を有する重合体組成物を与えることができる。別法として、本発明のベンゾトリアゾールの単独重合体又は共重合体は広い範囲の有機重合体への添加剤として使用して、紫外吸収性を付与することができる。本発明のベンゾトリアゾールモノマー及び重合体と組み合わせて有用な重合体及び共重合体の代表的な例は以下のとおりである：

(a) モノ-又はジオレフインから誘導される重合体、たとえば場合によつては架橋してあつてもよ

いポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリメチルベンテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン。

(b) (a)に挙げた単独重合体の混合物、たとえばポリプロピレンとポリエチレン、ポリプロピレンとポリブテン-1、ポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物。

(c) (b)に挙げた単独重合体に追づくモノマーの共重合体、たとえばエチレン/プロピレン共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体、プロピレン/イソブチレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体並びにエチレンとプロピレンのジエン、たとえばヘキサジエン、ジシクロベンタジエン又はエチリデンノルガルネンとのターポリマー、及びα-オレフィン、たとえば、エチレンとアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体。

(d) ポリスチレン。

(e) スチレン及びα-メチルスチレンの共重合体たとえばスチレン/アタジエン共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸エステル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸エステル共重合体、衝撃強さを与えるためにアクリル酸エステル重合体で変性したスチレン/アクリロニトリル共重合体並びにプロック共重合体、たとえば、スチレン/アタジエン/スチレンプロック共重合体。

(f) スチレンのグラフト共重合体、たとえばポリアタジエンへのスチレンのグラフト重合体、一般にアクリロニトリル/アタジエン/スチレン又はAB_nB_nプラスチックと呼ばれるポリブタジエンへのスチレンとアクリロニトリルのグラフト重合体及びそれらと同に挙げた共重合体との混合物。

(g) ハロゲン含有ビニル重合体、たとえばポリ塩

化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩化ゴム、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン/酢酸ビニル共重合体。

(h) α, β-不飽和酸及びその誘導体から誘導される重合体、ポリアクリル酸エステル及びポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。本発明の化合物はアクリル酸と1種以上のその誘導体の共重合体から成る熱硬化性アクリル樹脂ラッカー及びメラミン-ホルムアルデヒド樹脂において有利に使用することができる。

(i) 不飽和アルコール及びアミン類から並びにそれらのアシル誘導体又はアセタールから誘導される重合体、たとえばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息

香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリフタル酸アリル、ポリアリルメラミン及びそれらと他のビニル化合物の共重合体、たとえばエチレン／酢酸ビニル共重合体。

(J) エポキシドから誘導される単独重合体及び共重合体、たとえば、ポリエチレンオキシド又はビス-ケリシジルエーテルから誘導される重合体。

(K) ポリアセタール類、たとえばポリオキシメチレン、並びにコモノマーとしてエチレンオキシドを含有するポリオキシメチレン類。

(L) ポリアルキレンオキシド、たとえばポリオキシエチレン、ポリプロピレンオキシド又はポリオチレンオキシド。

(M) ポリフェニレンオキシド。

(N) たとえばウレタンコーティングにおけるよう、ポリウレタン及びポリ尿素。

(O) ポリカーボネート。

(P) ポリスルホン。

(Q) ジアミンとジカルボン酸から及び／又はアミノカルボン酸あるいは相当するラクタムから誘導されるポリアミド及びコポリアミド、たとえばポリアミド6、ポリアミド6／6、ポリアミド6／10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリ-4-フェニレン-1,4-イソフタルアミド。

(R) ジカルボン酸とジアルコールから及び／又はヒドロキシカルボン酸あるいは相当するラクトンから誘導されるポリエステル、たとえば、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート。

(S) 一方においてアルデヒドと他方においてフェノール、尿素及びメラミンから誘導される架橋した重合体、たとえばフェノール／ホルムアルデヒド、尿素／ホルムアルデヒド及びメラミン／ホルムアルデヒド樹脂。

(T) アルキド樹脂、たとえばクリセリン／フタル酸樹脂及びそれらとメラミン／ホルムアルデヒド樹脂との混合物。

(U) 飽和及び不飽和ジカルボン酸と多価アルコールのコポリエステル及び架橋剤としてのビニル化合物から誘導される不飽和ポリエステル樹脂且つまたそれらのハロゲン含有耐炎化変性物。

(V) 天然重合体、たとえばセルロース、ゴム並びにそれらの化学的変性同族列誘導体、たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び脂肪酸セルロース並びにセルロースエーテル、たとえばメチルセルロース。

特に有用な組成物は重量で0.1～20%の本発明のベンゾトリアゾールと、たとえばステレン、メチルステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、

リテン、塩化ビニル、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン及びそれらの混合物から成る共重合体である。

本発明のベンゾトリアゾールの単独重合体及び共重合体は、プラスチック及びその他の有機材料が自然又は人工的の何れかの源泉からの紫外線にさらされる場合に、紫外吸収性のこれらの材料の配合において広い用途が見出される。前記の眼内レンズ及びコンタクトレンズにおける医学的な用途に加えて、本発明の材料は、たとえば太陽エネルギー収集器、重合体コーティング、透明プラスチックフィルム、螢光散乱器、包装材料、ビニル窓被覆、自動車塗料及びインテリヤ被覆、エポキシ樹、ガラス繊維構造物などの多くの工業的用途において有用である。多くのその他の用途は、この分野に経験の深い者には上記の詳細な説明の結果として容易に明らかとなるであろう。

4 図面の簡単な説明

第1図は公知の紫外吸収性モノマー4-(2'-アクリリルオキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン10%を含有するメタクリル酸メチルの共重合体(共重合体A)と実施例7の重合体について、厚さ1mmのフィルムとして比較した紫外透過曲線である。

第2図は実施例5、8及び9のモノマー並びにヒドロキシベンゾフェノン対照物(モノマーA)に対する吸光率と波長の関係のプロットである。

特許出願人 アイオーラブ・コーポレーション

代理人 弁理士 小田島平吉



FIG. 1

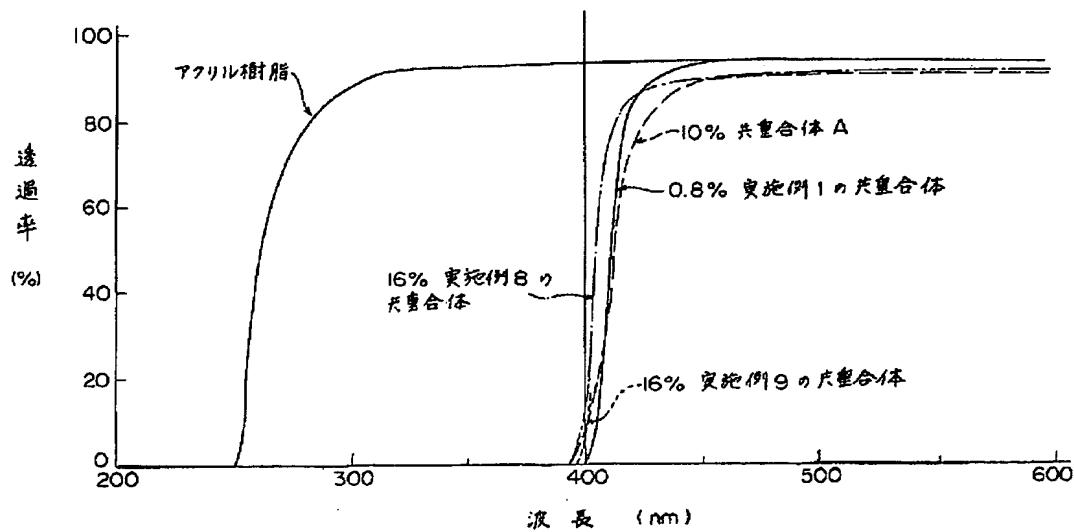
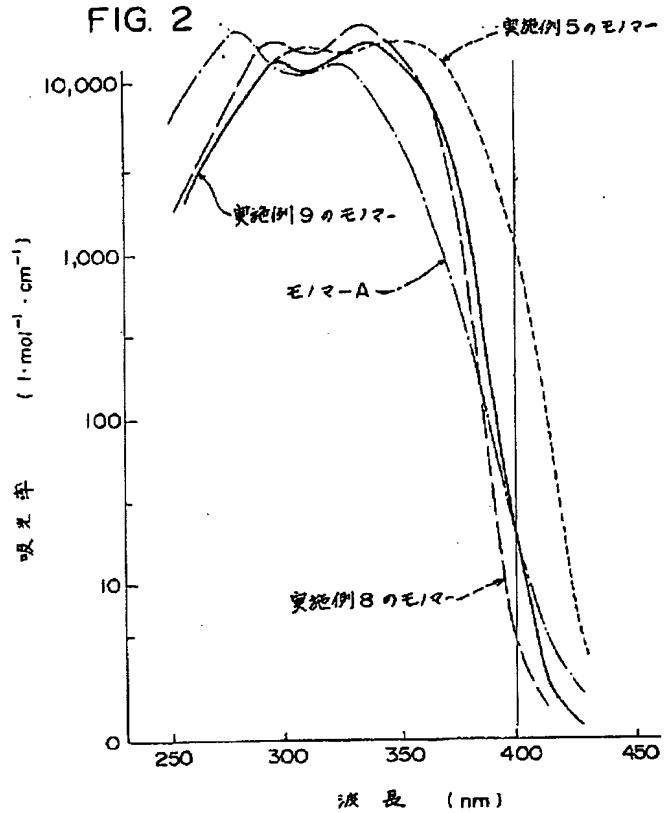


FIG. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.